

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

⑤

Int. Cl.:

C 07 d, 29/18

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



⑤

Deutsche Kl.:

12 p, 1/01

⑩

⑪

⑫

⑬

⑭

Offenlegungsschrift 2 203 533

Aktenzeichen: P 22 03 533.2-44

Anmeldetag: 21. Januar 1972

Offenlegungstag: 16. August 1973

Ausstellungspriorität: —

⑮

Unionspriorität

⑯

Datum: —

⑰

Land: —

⑱

Aktenzeichen: —

⑤

Bezeichnung:

4-Piperidonketalderivate, ihre Herstellung und ihre Verwendung als Stabilisatoren

⑥

Zusatz zu: —

⑦

Ausscheidung aus: —

⑧

Anmelder:

Sankyo Co. Ltd., Tokio

Vertreter gem. § 16 PatG.

Kieken, K., Dipl.-Ing., Patentanwalt, 1000 Berlin

⑨

Als Erfinder benannt.

Murayama, Keisuke, Chofu, Tokio; Toda, Toshimasa, Chiba; Mori, Eiko, Tokio; Matsui, Katsuaki, Yokohama; Kurumada, Tomoyuki, Yokohama; Ohta, Noriyuki, Kawasaki, Kanagawa; Watanabe, Ichiro, Tokio (Japan)

DT 2 203 533

21. Januar 1972

P.5247

Sankyo Company, Limited in
T o k y o (Japan).

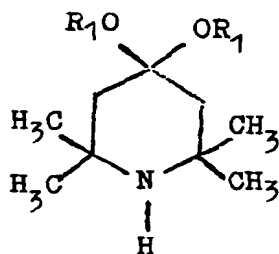
=====

4-Piperidonketalderivate, ihre Herstellung
und ihre Verwendung als Stabilisatoren.

=====

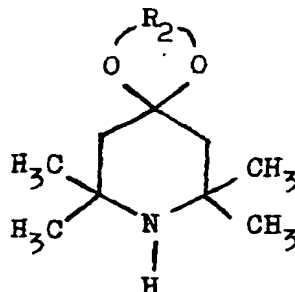
Die Erfindung bezieht sich auf neue 4-Piperidonketal-
derivate, ihre Herstellung und ihre Verwendung als Stabi-
lisatoren.

Die Erfindung bezieht sich insbesondere auf 4-Piperi-
donketalderivate der Formeln



(I)

und



(II)

2203533

worin R_1 eine Alkylgruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen darstellt, und worin R_2 eine Alkylengruppe mit 2 oder 3 Kohlenstoffatomen oder o-Phenylengruppe darstellt, auf ein Verfahren zur Herstellung der 4-Piperidonketalderivate (I) und (II), und auf das Stabilisieren von synthetischen Polymeren gegen Licht- und thermische Zersetzung derselben, indem diese in einer zur Verhinderung der Zersetzung ausreichenden Menge wenigstens eines der 4-Piperidonketalderivate (I) und (II) inkorporiert enthalten.

In den obigen Formeln (I) und (II) kann R_1 stehen für methyl, Äthyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, Isopentyl, Hexyl, Heptyl und Octyl; und R_2 kann beispielsweise bedeuten Äthylen, Trimethylen, Propylen und o-Phenylen.

Der Ausdruck "synthetisches Polymer" in dem hier gebrauchten Sinne soll umfassen

Polyolefine, einschließlich

Homopolymere von Olefinen, wie Polyäthylen, Polypropylen, Polystyrol, Polybutadien, Polyisopren und dergleichen mit niederer oder hoher Dichte, und Copolymere von Olefinen mit anderen äthylenisch ungesättigten Monomeren, wie Äthylen-Propylen-Copolymer, Äthylen-Buten-Copolymer, Äthylen-Vinylacetat-Copolymer, Styrol-Butadien-Copolymer, Acrylonitril-Styrol-Butadien-Copolymer und dergleichen;

Polyvinylchloride und Polyvinylidenchloride, einschließlich

Homopolymer von jeweils Vinylchlorid und Vinylidenchlorid, Vinylchlorid-Vinylidenchlorid-Copolymer, und Copolymere von jeweils Vinylchlorid und Vinylidenchlorid mit Vinylacetat oder anderen äthylenisch ungesättigten Monomeren;

Polyacetale, wie Polyoxymethylen und Polyoxyäthylen;

Polyester, wie Polyäthylenterephthalat; Polyamide, wie 6-Nylon, 6,6-Nylon und 6,10-Nylon; und Polyurethane.

309833/1075

Synthetische Polymere haben wegen ihrer ausgezeichneten Eigenschaften in weitem Umfange Verwendung gefunden in verschiedenen Formen und Gestaltungen, beispielsweise als Fäden, Fasern, Garne, Filme, Platten und andere geformte Gegenstände, Latex und Schaum. Diese Polymere haben jedoch einige Nachteile, wie geringe Licht- und Hitze-stabilitäten und dergleichen. Beispielsweise neigen Polyolefine und Polyurethanelastomere häufig dazu, schwere Zersetzungen zu erleiden, wenn sie dem Licht, wie Sonnenlicht oder Ultraviolettstrahlen, ausgesetzt werden, und Polyvinylchlorid und Polyvinylidenchlorid neigen zur Zersetzung und werden häufig durch die Wirkung von Licht und Hitze verfärbt unter gleichzeitiger Ausscheidung von Chlorwasserstoff. Polyamide sind ebenfalls häufig der Photozer- setzung unterworfen. Zum Zwecke des Stabilisierens dieser synthetischen Polymere gegen solche Zersetzungen ist bereits eine Anzahl von Stabilisatoren vorgeschlagen worden; bei- spielsweise für Polyolefine Benzotriazolverbindungen und Benzophenonverbindungen; für Polyurethane Phenolverbindun- gen und Benzophenonverbindungen; und für Polyvinylchlorid und Polyvinylidinchlorid Bleisalze, wie basisches Blei- silicat und dreibasisches Bleimaleat, und organische Zinn- verbindungen, wie Dibutylzinnlaurat und Dibutylzinnmaleat.

Obgleich solche bekannten Stabilisatoren beträchtliche Befriedigung hervorgerufen haben, sind doch noch einige zu verbessernde Probleme übriggeblieben. Daher sind in der Technik zahlreiche Versuche unternommen worden, neue und wirksamere Stabilisatoren zu finden und zu entwickeln.

Als ein Ergebnis umfangreicher Studien ist nun gefun- den worden, daß die neuen 4-Piperidonketalderivate (I) und (II) gemäß vorliegender Erfindung befriedigend hergestellt werden können und eine hohe Stabilisierungswirkung gegen Photo- und thermische Zersetzung der synthetischen Poly- mere ausüben.

Es ist daher ein Ziel dieser Erfindung, neue und nütz- liche 4-Piperidonketalderivate (I) und (II) aufzuzeigen.

2203533

Ein weiteres Merkmal besteht darin, ein Verfahren für die Herstellung der wertvollen 4-Piperidonketal-derivate (I) und (II) aufzuzeigen.

Ein weiteres Ziel besteht darin, eine synthetische polymere Komposition aufzuzeigen, die gegen Zersetzung stabilisiert ist, indem sie eine zur Verhinderung der Zersetzung ausreichende Menge von wenigstens einer der 4-Piperidonketalderivate (I) und (II) inkorporiert enthält.

Weitere Merkmale der Erfindung ergeben sich für den Fachmann aus der folgenden Beschreibung.

Unter einem Gesichtspunkt der Erfindung sind die 4-Piperidonketalderivate (I) und (II) neue Substanzen, die in der Technik bisher nicht verwendet wurden.

Repräsentative Beispiele der 4-Piperidonketalderivate der obigen Formeln (I) und (II) sind die folgenden:

Verbindung No.	Chemischer Name
1	4,4-Diäthoxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin.
2	4,4-Di-n-butoxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin.
3	4,4-Di-n-octoxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin.
4	1,4-Dioxa-8-aza-7,7,9,9-tetramethyl-spiro-[4.5]-decan.
5	1,5-Dioxa-9-aza-8,8,10,10-tetramethyl-spiro-[5.5]-undecan.
6	4,4-(o-Phenylendioxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin.

Unter anderem Gesichtspunkt der Erfindung können die erfindungsgemäßen 4-Piperidonketalderivate (I) und (II) leicht hergestellt werden; das erfindungsgemäße Verfahren ist gekennzeichnet durch die Reaktion von 2,2,6,6-Tetramethyl-4-piperidon (häufig und nachfolgend als Triacetonamin bezeichnet) mit einem einwertigen Alkohol der Formel

309833/1075

2203533



worin R_1 die oben beschriebene Bedeutung hat, oder mit einem zweiwertigen Alkohol oder Phenol der Formel



worin R_2 die oben beschriebene Bedeutung hat, in Gegenwart eines sauren Katalysators.

Bei der Ausführung des erfindungsgemäßen Verfahrens kann die Reaktion zweckmäßig bewirkt werden durch inniges Zusammenbringen von Triacetonamin mit dem einwertigen Alkohol (III) oder dem zweiwertigen Alkohol (IV) in Gegenwart des sauren Katalysators und vorzugsweise am Rückfluß in Gegenwart eines geeigneten organischen Lösungsmittels. Als Lösungsmittel kann irgend eines der inerten, mit Wasser nicht mischbaren organischen Lösungsmittel, welches die Reaktion, die Reaktionsteilnehmer und den Katalysator nicht nachteilig beeinflusst, vorteilhaft verwendet werden. Beispiele des Lösungsmittels schließen ein aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe, wie n-Hexan, Cyclohexan, Benzol, Toluol und Xylol.

Der einwertige Alkohol der obigen Formel (III), welcher in der Reaktion verwendet werden kann, umfaßt gerad- oder verzweigt-kettige einwertige Alkohole, wie Methanol, Äthanol, Isopropanol und Octanol. Der zweiwertige Alkohol oder Phenol der obigen Formel (IV), welcher in der Reaktion verwendet werden kann, umfaßt beispielsweise Äthylenglykol, Propylenglykol, Trimethylenglykol und Catechol. Der saure Katalysator, welcher in der Reaktion verwendet werden kann, ist irgend einer derjenigen Katalysatoren, welcher allgemein in einer Standardkondensationsreaktion mit Ausscheiden von Wasser verwendet wird, und umfaßt Mineralsäuren, wie Salzsäure und Polyphosphorsäure; und organische Säuren, wie Methansulfonsäure, Benzolsulfonsäure und p-Toluolsulfonsäure. Die organischen Säuren werden bevorzugt verwendet.

309833/1075

2203533

Da die Reaktion des erfindungsgemäßen Verfahrens eine Kondensationsreaktion ist, die von der Ausscheidung von Wasser begleitet wird, kann die Reaktion sanfter und bevorzugt unter kontinuierlicher Entfernung des während der fortschreitenden Reaktion in situ gebildeten Wassers durchgeführt werden.

Nach Beendigung der Reaktion kann das gewünschte Produkt bequem gewonnen und in üblicher Weise gereinigt werden, beispielsweise dadurch, daß man das Reaktionsgemisch mit einem Alkalihydroxid alkalisch macht, eine organische Schicht abtrennt mit anschließender Destillation unter vermindertem Druck und, falls erforderlich, Umkristallisation.

Unter anderem Gesichtspunkt der Erfindung wird eine synthetische polymere Komposition vorgesehen, die gegen Photo- und thermische Zersetzung stabilisiert ist, und die wenigstens eines der neuen 4-Piperidonketalderivate (I) und (II) inkorporiert enthält.

Die 4-Piperidonketalderivate (I) und (II), welche erfindungsgemäß als Stabilisatoren verwendet werden, können in die synthetischen Polymere durch irgend eines der verschiedenen Standardverfahren, welche üblicherweise verwendet werden, bequem inkorporiert werden. Der Stabilisator kann in die synthetischen Polymere bei irgend einer gewünschten Stufe vor der Herstellung der daraus gefertigten Gegenstände inkorporiert werden. So kann beispielsweise der Stabilisator in der Form eines trocknen Pulvers mit dem synthetischen Polymer vermischt werden, oder eine Suspension oder Emulsion des Stabilisators kann mit der Lösung, Suspension oder Emulsion des synthetischen Polymers vermischt werden.

Die Menge der 4-Piperidonketalderivate (I) und (II), welche gemäß der Erfindung in dem synthetischen Polymer verwendet wird, kann in weiten Grenzen variieren in Abhängigkeit von den Typen, Eigenschaften und den besonderen Verwendungszwecken der zu stabilisierenden synthetischen Polymere. Im allgemeinen können die 4-Piperidon-

309833/1075

2203533

ketalderivate der Formel (I) und (II) in einem Mengenbereich von 0,01 bis 5,0 Gewichtsprozent, bezogen auf die Menge des synthetischen Polymers, hinzugefügt werden; der praktische Bereich hängt von der Type des synthetischen Polymers ab und beträgt 0,01 bis 2,0 Gewichtsprozent, vorzugsweise 0,02 bis 1,0 Gewichtsprozent für Polyolefine; 0,01 bis 1,0 Gewichtsprozent, vorzugsweise 0,02 bis 0,5 Gewichtsprozent für Polyvinylchlorid und Polyvinylidenchlorid; und 0,01 bis 5,0 Gewichtsprozent, vorzugsweise 0,02 bis 2,0 Gewichtsprozent für Polyurethane und Polyamide.

Der erfindungsgemäße Stabilisator kann allein verwendet werden oder in Kombination mit anderen bekannten Antioxidantien, Ultraviolettabsorbern, Füllstoffen, Pigmenten und dergleichen.

Falls gewünscht, können zwei oder mehr der vorliegenden Stabilisatoren, nämlich der 4-Piperidonketalderivate der Formeln (I) und (II), in vorliegender Erfindung befriedigend verwendet werden.

Die Erfindung wird zum besseren Verständnis durch die folgenden Beispiele näher erläutert. In den Beispielen sind alle Teile, wenn nichts anderes gesagt ist, Gewichtsteile, und die Ziffer der nachstehend verwendeten Testverbindung ist die gleiche wie die oben angegebene.

Die Beispiele 1 bis 4 beschreiben die Herstellung der 4-Piperidonketalderivate.

Die Beispiele 5 bis 9 beschreiben die synthetischen polymeren Kompositionen, welche die 4-Piperidonketalderivate inkorporiert enthalten, und ihre Stabilisierungswirkungen.

Beispiel 1

4,4-Di-n-butoxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin

Zu einer Lösung von 23,4 g Triacetonamin in 150 ml Benzol wurden hinzugefügt 23,2 g n-Butanol und 30 g

2203533

p-Toluolsulfonsäure. Das erhaltene Gemisch wurde 44 Stunden mit einem Wasserabscheider am Rückfluß erhitzt.

Dann wurde das Reaktionsgemisch in eine kalte wäßrige Lösung von Natriumhydroxid geschüttet, und die Benzolschicht wurde davon abgetrennt. Die so abgeschiedene Schicht wurde mit Wasser gewaschen, über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und der Destillation unter vermindertem Druck unterworfen, wobei man das gewünschte Produkt als farblose Flüssigkeit erhielt, die bei $123 \sim 124^{\circ}\text{C}$ /4 mm Hg siedet.

IR-Spektrum (Flüssigkeitsfilm) $\nu_{\text{C-O-C}} 1093, 1037 \text{ cm}^{-1}$

Analysenwerte für $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{NO}_2$:

Berechnet: C=71,52 %; H=12,36 %; N=4,91 %.

Gefunden: C=71,35 %; H=12,44 %; N=5,14 %.

Beispiel 2

4,4-Di-n-octoxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin

Im wesentlichen das gleiche Verfahren wie in obigem Beispiel 1 wurde wiederholt mit der Ausnahme, daß n-Octanol anstelle von n-Butanol verwendet wurde, wobei man das gewünschte Produkt als farblose Flüssigkeit erhielt, die bei $160 \sim 162^{\circ}\text{C}$ /0,45 mm Hg siedet.

IR-Spektrum (Flüssigkeitsfilm) $\nu_{\text{C-O-C}} 1092, 1038 \text{ cm}^{-1}$

Analysenwerte für $\text{C}_{25}\text{H}_{51}\text{NO}_2$:

Berechnet: C=78,67 %; H=13,47%; N=3,67 %.

Gefunden: C=78,41 %; H=13,15%; N=3,85 %.

Beispiel 3

1,4-Dioxa-8-aza-7,7,9,9-tetramethyl-spiro-[4.5]-decan

In eine Lösung von 23,4 g Triacetonamin in 150 ml Benzol wurden eingebracht 83 g Äthylenglykol und 30 g

309833/1075

2203533

p-Toluolsulfonsäure, und das erhaltene Gemisch wurde 18 Stunden am Rückfluß mit Hilfe eines Wasserabscheiders erhitzt.

Dann wurde das Reaktionsgemisch in der gleichen Weise wie in obigem Beispiel 1 behandelt, wobei man das gewünschte Produkt als farblose Flüssigkeit erhielt, die bei $103,5 \sim 104,5$ °C/3,4 mm Hg siedet.

IR-Spektrum (Flüssigkeitsfilm) ν_{C-O-C} 1091, 1040 cm^{-1}

Analysenwerte für $C_{11}H_{21}NO_2$:

Berechnet: C=66,29 %; H=10,62 %; N=7,03 %.

Gefunden: C=66,39 %; H=10,74 %; N=6,98 %.

Molekulargewicht (Osmometer)

Berechnet: 119,29

Gefunden: 205,7

Beispiel 4

4,4-(o-Phenylendioxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin

Im wesentlichen das gleiche Verfahren wie in obigem Beispiel 3 wurde wiederholt mit der Ausnahme, daß Catechol anstelle von Äthylenglykol verwendet wurde, wobei man das gewünschte Produkt als farblose Flüssigkeit erhielt, die bei $118 \sim 120$ °C/3 mm Hg siedet. Nach dem Stehenlassen zum Abkühlen verfestigte sich die Flüssigkeit, und die Umkristallisation aus wäBrigem Methanol ergab weiße Kristalle, die bei 74 bis 75 °C schmelzen.

IR-Spektrum (Nujol mull) ν_{C-O-C} 1098, 1064 cm^{-1}

Out-of-plane deformation absorption des o-disubstituierten Benzolrings 730 \sim 800 cm^{-1}

Analysenwerte für $C_{15}H_{21}NO_2$:

Berechnet: C=72,84 %; H=8,56 %; N=5,66 %.

Gefunden: C=72,73 %; H=8,71 %; N=5,90 %.

309833/1075

2203533

Beispiel 5

In 100 Teile Polypropylen ["Noblen JHH-G", Handelsname, erhältlich von Mitsui Toatsu Chemicals Inc., Japan, verwendet nach zweimaliger Umkristallisation aus Monochlorbenzol] wurden 0,25 Teile jeder der unten angegebenen erfindungsgemäßen Testverbindungen inkorporiert. Das erhaltene Gemisch wurde gemischt und geschmolzen und dann unter Anwendung von Hitze und Druck in eine Platte mit einer Dicke von 0,5 mm geformt.

Als eine Kontrolle zu Vergleichszwecken wurde eine Polypropylenplatte in gleicher Weise wie die oben beschriebene, jedoch ohne irgend welche Stabilisatoren, hergestellt.

Dann wurden alle diese so gebildeten Platten auf die Versprödungszeit (worunter diejenige Zeit in Stunden ausgedrückt zu verstehen ist, bis die Testplatte spröde wird) unter Ultraviolettbestrahlung bei einer Temperatur von 45 °C getestet mit Hilfe eines Fadeometers, beschrieben in Japanese Industrial Standard JIS-1044 mit dem Titel "Testing method of Color Fastness to Light of Dyed Textiles and Dyestuffs", Paragraph 3.8 (in Englisch).

Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1.

Testverbindung No.	Versprödungszeit (Stunden)
2	620
3	860
4	960
6	1000
Keine	100

309833/1075

2203533

Beispiel 6

In 100 Teile Polyäthylen hoher Dichte ["Hi-Zex", Handelsname, erhältlich von Mitsui Toatsu Chemicals Inc., Japan, verwendet nach zweimaliger Umkristallisation aus Toluol] wurden 0,25 Teile der unten angegebenen erfindungsgemäßen Testverbindungen inkorporiert. Das erhaltene Gemisch wurde nach dem gleichen Verfahren wie in obigem Beispiel 5 zu einer Platte mit einer Dicke von 0,5 mm verarbeitet.

Die so gebildeten Platten wurden auf die Versprödungszeit nach der gleichen Methode wie in obigem Beispiel 5 getestet.

Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2

Testverbindung No.	Versprödungszeit (Stunden)
2	1400
4	1580
6	1920
Keine	400

Beispiel 7

In 100 Teile 6-Nylon ["CM 1011", Handelsname, erhältlich von Toray Industries Inc., Japan, keinen Stabilisator enthaltend] wurden 0,25 Teile einer jeden der unten angegebenen erfindungsgemäßen Testverbindungen inkorporiert. Das erhaltene Gemisch wurde erhitzt und geschmolzen und dann durch eine übliche Spritzgußmaschine unter Druck in einen Film mit einer Dicke von etwa 0,1 mm geformt. Der so gebildete Film wurde unter den folgenden Alterungsbedingungen gealtert und danach einer Zerreißprobe unterworfen, um die Retentionen der Zerreißfestigkeit und der Dehnung

309833/1075

2203533

durch eine Standardmethode zu bestimmen.

Alterungstest.

1. Aussetzen der Ultraviolettbestrahlung während 300 Stunden in dem oben beschriebenen Fadeometer bei 45 °C.
2. Altern bei 160 °C während 2 Stunden in Geer's Alterungstester, beschrieben in Japanese Industrial Standard JIS-K-6301 mit dem Titel "Physical Testing Methods for Vulcanized Rubber", Paragraph 6.5 (in Englisch).

Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle 3

Test- verbin- dung No.	Fadeometer (nach 300 Stunden)		Geer's Alterungstester (2 Stunden, 160 °C)	
	Retention der Dehnung (%)	Retention der Zerreiß- festigkeit (%)	Retention der Dehnung (%)	Retention der Zerreiß- festigkeit (%)
2	65	53	64	67
3	71	55	69	68
4	72	67	68	71
6	74	67	70	69
Keine	6	38	7	52

Beispiel 8

In 100 Teile Polyurethan, hergestellt aus Polycaprolacton ["E-5080", Handelsname, erhältlich von The Nippon Elastollan Industries Ltd., Japan] wurden 0,5 Teile einer jeden der unten angegebenen erfindungsgemäßen Testverbindung inkorporiert. Das erhaltene Gemisch wurde erhitzt und geschmolzen und dann zu einer Platte mit einer Dicke von etwa 0,5 mm geformt. Die so gebildete Platte wurde bei 45 °C während 15 Stunden in dem in obigem Beispiel 5

309833/1075

2203533

erläuterten Fadeometer der Ultraviolettbestrahlung ausgesetzt, anschließend wurde sie auf die Retentionen der Dehnung und Zerreißfestigkeit wie in obigem Beispiel 7 getestet.

Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle 4 zusammengestellt.

Tabelle 4

Testverbin- dung No.	Retention der Dehnung (%)	Retention der Zerreißfestigkeit (%)
2	85	92
4	88	89
6	95	94
Keine	75	53

Beispiel 9

In 100 Teile Polyvinylchlorid ["Geon 103 EP", Handelsname, erhältlich von The Japanese Geon Co., Ltd., Japan] wurden 1,0 Teile Bleistearat, 0,5 Teile zweibasisches Bleiphosphit, 0,5 Teile Bariumstearat, 0,5 Teile Cadmiumstearat und 0,2 Teile einer jeden der unten angegebenen erfindungsgemäßen Testverbindungen inkorporiert. Das erhaltene Gemisch wurde vermischt und 4 Minuten auf einer Knetwalze geknetet, um eine Platte mit einer Dicke von 0,5 mm zu erhalten. Die Platte wurde durch die nachstehend beschriebene Alterungstestmethode auf ihren Verfrbungsgrad getestet.

Alterungstest.

1. Aussetzen während 600 Stunden dem Sonnenschein-^{Kohle-}lichtbogenapparat, beschrieben in Japanese Industrial Standard JIS Z-0230 mit dem Titel "Accelerated Weathering Test of Rust Proofing Oils", Paragraph 2.

309833/1075

2203533

2. Die Platte wurde während 90 Minuten bei 170 °C in dem in obigem Beispiel 7 beschriebenen Geer's Alterungstester gealtert.

Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle 5 zusammengestellt.

Tabelle 5

Testver- bindung No.	Verfärbung	
	Sonnenschein-Kohle- lichtbogenapparat (nach 600 Stunden)	Geer's Alterungstester (nach 90 Minuten, 170 °C)
2	Blaß-gelb	Gelb
4	Blaß-gelb	Blaß-gelb
6	Leicht gelblich	Leicht gelblich
Keine	Dunkelbraun	Schwarz

Aus den obigen Ergebnissen ist zu ersehen, daß die erfindungsgemäßen 4-Piperidonketalderivate auf synthetische Polymere in hohem Maße eine Stabilisierungswirkung gegen deren Zersetzung ausüben.

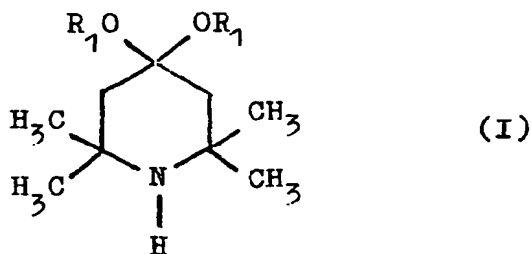
Patentansprüche:

309833/1075

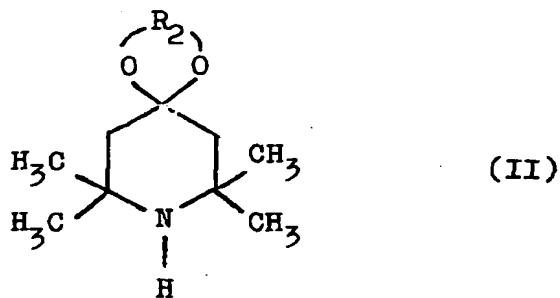
2203533

P a t e n t a n s p r ü c h e :

1. Eine Verbindung, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus 4-Piperidonketalderivaten der Formel

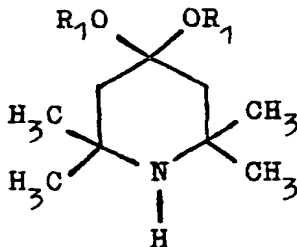


und



worin R_1 eine Alkylgruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen darstellt, und worin R_2 eine Alkylengruppe mit 2 oder 3 Kohlenstoffatomen oder o-Phenylengruppe darstellt.

2. Eine Verbindung der Formel

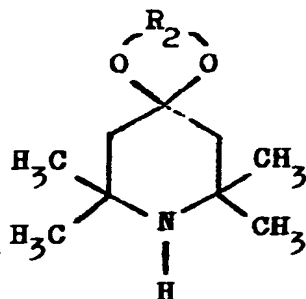


worin R_1 eine Alkylgruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen darstellt.

309833/1075

2203533

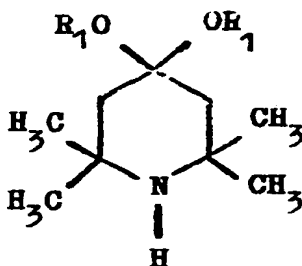
3. Eine Verbindung der Formel



worin R_2 eine Alkylengruppe mit 2 oder 3 Kohlenstoffatomen oder o-Phenylengruppe darstellt.

4. 4,4-Di-n-butoxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin.
5. 1,4-Dioxa-8-aza-7,7,9,9-tetramethyl-spiro-[4,5]-decan.
6. 4,4-(o-Phenylendioxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin.
7. Verfahren zur Herstellung einer Verbindung der

Formel



worin R_1 eine Alkylgruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen darstellt, gekennzeichnet durch die Reaktion von Triacetonamin mit einem einwertigen Alkohol der Formel



(III)

worin R_1 die oben beschriebene Bedeutung hat, in Gegenwart eines sauren Katalysators.

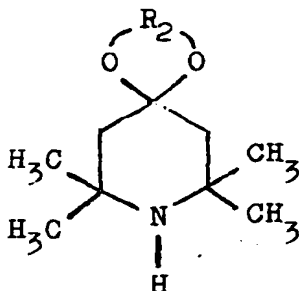
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß der saure Katalysator ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Salzsäure, Polyphosphorsäure, Methansulfonsäure, Benzolsulfonsäure und p-Toluolsulfonsäure.

309833/1075

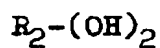
2203533

9. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktion ausgeführt wird bei kontinuierlichem Entfernen des während der Reaktion in situ gebildeten Wassers.

10. Verfahren zur Herstellung einer Verbindung der Formel



worin R₂ eine Alkylengruppe mit 2 oder 3 Kohlenstoffatomen oder o-Phenylengruppe darstellt, gekennzeichnet durch die Reaktion von Triacetonamin mit einem zweiwertigen Alkohol oder Phenol der Formel



(IV)

worin R₂ die oben beschriebene Bedeutung hat, in Gegenwart eines sauren Katalysators.

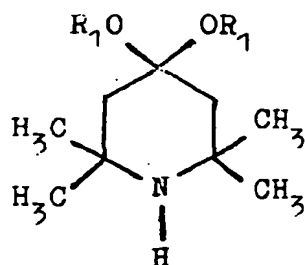
11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß der saure Katalysator ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Salzsäure, Polyphosphorsäure, Methansulfonsäure, Benzolsulfonsäure und p-Toluolsulfonsäure.

12. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktion ausgeführt wird unter kontinuierlichem Entfernen des während der Reaktion in situ gebildeten Wassers.

13. Eine gegen Photo- und thermische Zersetzung stabilisierte synthetische polymere Komposition, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine zur Verhinderung der Zersetzung ausreichende Menge einer Verbindung, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus den 4-Piperidonketalderivaten der Formeln

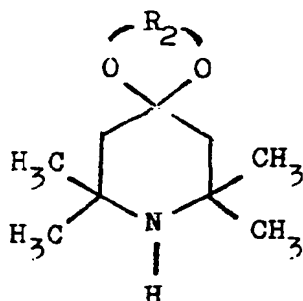
309833/1075

2203533



(I)

und



(II)

inkorporiert enthält, worin R_1 eine Alkylgruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen darstellt, und worin R_2 eine Alkylengruppe mit 2 oder 3 Kohlenstoffatomen oder o-Phenylengruppe darstellt.

14. Synthetische polymere Komposition nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß das 4-Piperidonketalderivat in einer Menge von 0,01 bis 5,0 Gewichtsprozent, bezogen auf die Menge des synthetischen Polymers, inkorporiert ist.

15. Synthetische polymere Komposition nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer ein Polyolefin ist.

16. Synthetische polymere Komposition nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer ein Polyvinylchlorid ist.

17. Synthetische polymere Komposition nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer ein Polyurethan ist.

18. Synthetische polymere Komposition nach Anspruch 13,

309833/1075

2203533

dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer ein Polyamid ist.

19. Synthetische polymere Komposition nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß das 4-Piperidonketal-derivat ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus 4,4-Di-n-butoxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin, 1,4-Di-oxa-8-aza-7,7,9,9-tetramethyl-spiro-[4,5]-decan und 4,4-(o-Phenylendioxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin.

309833/1075